

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-96201

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月27日

H 01 C 7/00

P

9058-5E

7/02

6835-5E

H 05 B 3/14

B

8715-3K

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全9頁)

⑭ 発明の名称 発熱体組成物

⑯ 特 願 平2-207188

⑰ 出 願 平2(1990)8月5日

⑱ 発 明 者 谷 上 嘉 規 兵庫県西宮市上田中町18-35-808

⑲ 発 明 者 橋 間 英 和 兵庫県神戸市東灘区住吉宮町5-5-10

⑳ 出 願 人 山村硝子株式会社 兵庫県西宮市浜松原町2番21号

㉑ 代 理 人 弁理士 今 村 元

## 明細書

## 1. 発明の名称

発熱体組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) ケイ化モリブデンからなる導電物質とガラスフリットとの混合物に、チタン、ニッケル、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、銀、カドミウム、スズ、インジウム、アンチモン、ビスマスのいずれかの金属酸化物及び／又は金属粉の少くとも1種又は2種以上を添加することを特徴とする発熱体組成物。

(2) 前記ガラスフリットが結晶化ガラスフリットである特許請求の範囲(1)に記載の発熱体組成物。

(3) 前記結晶化ガラスフリットが以下の組成を有することを特徴とする特許請求の範囲(1)又は(2)に記載の発熱体組成物。

 $M^{II}O$  : 5~50重量% $B_2O_3$  : 20~80重量% $M_2^{III}O_3$  : 0~10重量% $M_2^IO$  : 0~5重量% $SiO_2$  : 0~40重量% $Al_2O_3$  : 0~40重量% $Bi_2O_3$  : 0~10重量%

核形成剤 : 0~20重量%

(但し、 $M^I$  は、一種以上のアルカリ金属)(但し、 $M^{II}$  は、一種以上のアルカリ土類金属)(但し、 $M^{III}$  は、スカンジウム、イットリウム及び／又はランタニド)

(但し、核形成剤は、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $P_2O_5$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 、 $MoO_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $As_2O_3$ の少なくとも1種又は2種以上)

(4) ケイ化モリブデンとガラスフリットとを30:70~95:5重量比で含有することを特徴

とする特許請求の範囲(1)乃至(3)のいずれかに記載の発熱体組成物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (イ) 産業上の利用分野

本発明は、家庭又は産業界で使用可能な、電気抵抗熱を利用した発熱体組成物に関する。

#### (ロ) 従来の技術

この種従来技術としては、特開昭57-128003号において、タングステンとモリブデンを所定比率で含有する発熱抵抗パターン形成用メタライズ組成物が開示されているが、この場合の抵抗温度係数(以下TCRという)は約3000ppm/℃と大きい。

又、特開昭53-50498号においては、ケイ化モリブデン系抵抗組成物の製法が開示されているが、この場合のTCRは比較的低い、面積抵抗値は19.8Ωと高い。

#### (ハ) 発明が解決しようとする問題点

いか又はTCRは低くても抵抗値は高いというものが多く、両方を満足するものはなかった。本発明では、両者を満足する発熱体組成物を提供する。

#### (ニ) 問題点を解決するための手段

本発明は、ケイ化モリブデンからなる導電物質とガラスフリットとの混合物に、チタン、ニッケル、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、銀、カドミウム、スズ、インジウム、アンチモン、ビスマスのいずれかの金属酸化物及び/又は金属粉の少くとも1種又は2種以上を添加することを特徴とする発熱体組成物に関するものである。

上記金属酸化物及び/又はそれらの金属粉は単独でも、又それらの2種以上の組合せであってもよい。

この金属酸化物及び/又は金属粉の添加割合は、導電物質とガラスフリットの混合物100重量部に対して、1乃至20重量部であることが特に好ましい。即ち、金属酸化物及び/又は金属粉の添

一般に導電粉末とガラスフリットとを混合し、これにバインダーを混ぜてペーストとして、スクリーン印刷法で、所定パターンに印刷し、乾燥、焼成して形成する発熱体、いわゆるグレース発熱体を構成するセラミックヒーターにおいては、その機能を十分に発揮するための重要な要素として、低い抵抗値と低いTCRが要求される。

なぜなら、抵抗値が低くなれば、その発熱体の厚みを薄くできることによって、ヒーターの均一な発熱のために必要な任意のパターンに形成できる。又、低いTCRが得られればスイッチを入れた直後の初期電流値と、ヒーター使用中の高温時の定常電流値との差が小さくなる。即ち、ヒーターに通電直後に流れる電流値が小さく、一般家庭で使用されるヒーターに使用可能であるが、逆にTCRが大きい場合には通電直後の電流値が大きくなり、周辺設備も大きくなる。

従来の発熱体では抵抗値は低くてもTCRが高

加割合が1重量部未満の場合、添加による顕著な効果がみられず、添加割合が20重量部を越えると、発熱体の膨脹係数が大きくなって、基板の膨脹係数との差が大きくなるため、反りが生じる。

ガラスフリットとしては、通常为非晶質ガラスフリットの他に結晶化ガラスフリットでもよい。この結晶化ガラスの組成及びこれと導電物質との混合比率は、本願出願人の昭和63年12月31日付特許出願(特願昭63-335550号)及び平成1年12月5日付特許出願(特願平1-317205号)に開示されているように、以下の組成・混合比率であることが好ましい。

即ち、結晶化ガラスフリットは、以下の組成を有することが好ましい。

$M^{II}O$	: 5~50重量%
	好ましくは、25~45重量%
$B_2O_3$	: 20~80重量%
	好ましくは、20~60重量%

- $M_2^{\text{II}} O_3$  : 0~10重量%  
 好ましくは、1~5重量%  
 $M_2^{\text{I}} O$  : 0~5重量%  
 好ましくは、0~5重量%  
 $SiO_2$  : 0~40重量%  
 好ましくは、2~10重量%  
 $Al_2 O_3$  : 0~40重量%  
 好ましくは、2~10重量%  
 $Bi_2 O_3$  : 0~10重量%  
 好ましくは、5~10重量%  
 核形成剤 : 0~20重量%  
 好ましくは、0~20重量%  
 (但し、 $M^{\text{II}}$  は、一種以上のアルカリ金属)  
 (但し、 $M^{\text{I}}$  は、一種以上のアルカリ土類金属)  
 (但し、 $M^{\text{II}}$  は、スカンジウム、イットリウム  
 及び／又はランタニド)  
 (但し、核形成剤は、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、

重量比で $MgO$ :2.9%、 $CaO$ :1.6%、 $BaO$ :22.3%、 $B_2 O_3$ :40.7%、 $SiO_2$ :3.9%、 $Al_2 O_3$ :6.7%、 $TiO_2$ :16.9%、 $La_2 O_3$ :5.0%の組成になるように、それぞれ炭酸塩、水酸化物等の原料を選択し、調合し、1350℃で90分間溶解後、ロールで急冷し、ガラスフレックを作った。得られたガラスフレックをボールミルで6時間粉砕し、平均粒径2~3 $\mu m$ の結晶化ガラスフリットを得た。

このガラスフリットと、平均粒径3 $\mu$ のケイ化モリブデン、及び特定の金属酸化物及び／又は金属粉を表1の試料番号2乃至23に示した割合で十分混合した後、その混合物と有機高分子(例えばアクリル樹脂)をバインダーとするビヒクルを約80:20の比率(重量比)で十分混合し、ペーストとした。

このペーストを200メッシュスクリーンでア

$P_2 O_5$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 、 $MoO_3$ 、 $Ta_2 O_5$ 、 $Nb_2 O_5$ 、 $As_2 O_3$ の少なくとも1種又は2種以上)

又、ケイ化モリブデンとガラスフリットの混合比率は、30:70~95:5重量比であることが好ましい。

(ホ)効果

本発明によれば、上記のような特定の金属酸化物又は金属粉を添加することにより、低抵抗値であって且つ低TCRの発熱体組成物が得られる。

その結果、

- (1) 任意の形状の発熱パターンを形成可能となり、
- (2) 発熱温度の均一化により耐熱衝撃性が向上し、
- (3) 初期電流と定常電流の差を小さくし、ヒーター周辺装置の小型化が可能となる。

(ヘ)実施例1

ルミナ基板上に厚み20 $\mu$ で印刷し、120℃で15分間乾燥後、窒素雰囲気中で1000℃で10分間焼成し、発熱体とした。

焼成後、発熱体の抵抗値を4端子法で測定し、TCRは25℃と125℃の抵抗値から算出した。その結果を表1(試料番号2乃至23)に示す。

尚、TCR(ppm/℃)の算出式は、以下のとおりである。

$$\frac{1}{125-25} \times \frac{125^\circ\text{Cの抵抗} - 25^\circ\text{Cの抵抗}}{25^\circ\text{Cの抵抗}} \times 10^{-6}$$

(比較例)

特定の金属酸化物又は金属粉を添加しない以外は実施例1と同様にして、発熱体を作成し、その抵抗値とTCRを測定し、その結果を表1の試料番号1に示す。

## (ト) 実施例 2

重量比で、 $\text{BaO} = 32.0\%$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3 = 47.0\%$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 = 5.0\%$ 、 $\text{SiO}_2 = 4.0\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.0\%$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 5.0\%$ の組成になるように、それぞれ炭酸塩、水酸化物等の原料を選択し、調合し、 $1300^\circ\text{C}$ で90分間溶融後、ロールで急冷し、ガラスフレークを作った。得られたフレークをボールミルで6時間粉碎し、平均粒径 $2\sim 3\mu$ の非晶質ガラスフリットを得た。

このガラスフリットと、平均粒径約 $3\mu$ のケイ化モリブデン、及び特定の金属酸化物及び／又は金属粉を表2の試料番号2乃至4に示した割合で十分混合した後、その混合物と有機高分子（例えばアクリル樹脂）をバインダーとするビヒクルを約80：20の比率（重量比）で十分混合し、ペーストとした。

このペーストを200メッシュスクリーンでア

ルミナ基板上に厚み約 $20\mu$ で印刷し、 $120^\circ\text{C}$ で15分間乾燥後、窒素雰囲気中で $1000^\circ\text{C}$ で10分間焼成し、発熱体とした。焼成後、発熱体の抵抗値を4端子法で測定し、TCRは $25^\circ\text{C}$ と $125^\circ\text{C}$ の抵抗値から算出し、その結果を表2の試料番号2乃至4に示す。

## (比較例)

特定の金属酸化物又は金属粉を添加しない以外は実施例2と同様にして、発熱体を作成し、その抵抗値とTCRを測定し、その結果を表2の試料番号1に示す。

(以下、余白)

表 1

試料番号	ケイ化モリブデン (重量部)	ガラスフリット (重量部)	添 加 物		25℃の抵抗値 ( $\Omega/\text{sq}$ )	TCR (ppm/℃)
			A (重量部)	B (重量部)		
1	70	30	—	—	2.5	1.500
2	70	30	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 2.6	—	1.5	1.200
3	70	30	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 5.0	—	1.7	980
4	70	30	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 10.0	—	1.8	700
5	70	30	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 10.0	$\text{MnO}_2$ 0.3	2.4	550
6	70	30	—	$\text{MnO}_2$ 1.0	2.3	1.100
7	70	30	$\text{CuO}$ 4.0	—	1.5	1.100
8	70	30	$\text{Cu}_2\text{O}$ 4.0	—	1.3	1.000
9	70	30	$\text{Cu}$ 4.0	—	0.9	1.300
10	70	30	$\text{Cu}$ 4.0	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 4.0	1.2	750
11	70	30	$\text{Cu}$ 4.0	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 4.0	0.8	1.350
12	70	30	$\text{Cu}$ 4.0	$\text{MnO}_2$ 4.0	1.1	650
13	70	30	$\text{Ag}$ 4.0	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 4.0	1.2	1.300
14	70	30	$\text{Ni}$ 4.0	$\text{MnO}_2$ 4.0	1.0	1.000
15	70	30	$\text{TiO}_2$ 4.0	—	2.3	960
16	70	30	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 4.0	—	2.2	470
17	70	30	$\text{Co}$ 4.0	—	2.4	750
18	70	30	$\text{CoO}$ 4.0	—	2.0	800
19	70	30	$\text{Zn}$ 4.0	—	2.4	1.000
20	70	30	$\text{ZnO}$ 4.0	—	2.4	900
21	70	30	$\text{CdO}$ 4.0	—	2.1	800
22	70	30	$\text{SnO}_2$ 4.0	—	2.0	1.100
23	70	30	$\text{In}_2\text{O}_3$ 4.0	—	2.2	1.000

表 2

試料 番号	ケイ化 モリブデン (重量部)	ガラス フリット (重量部)	添 加 物		25℃の 抵抗値 ( $\Omega/\text{sq}$ )	TCR (ppm/℃)
			A (重量部)	B (重量部)		
1	70	30	—	—	5.0	600
2	70	30	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.0	—	3.5	350
3	70	30	Cu 5.0	—	2.5	400
4	70	30	Cu 10.0	MnO <sub>2</sub> 4	3.2	300

## 手続補正書

平成3年11月5日

特許庁長官 深沢 亘 殿

## 1. 事件の表示

平成2年特許願第207188号

## 2. 発明の名称

発熱体組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 山村硝子株式会社

## 4. 代理人

住所 大阪市西区西本町1丁目13番5号

津和田ビル403 (〒550)

☎ 06-535-5811 FAX 06-535-5812

氏名 弁理士(8070) 今村 元

## 5. 補正命令の日付

自発

## 6. 補正の対象

明細書

## 7. 補正の内容

(1) 明細書中、第1頁乃至第12頁を、別紙の通り第1頁乃至第12頁の3に補正する。



## 明細書

## 1. 発明の名称

発熱体組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 導電物質とガラスフリットとの混合物に、チタン、ニッケル、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、銀、カドミウム、スズ、インジウム、アンチモン、ビスマスのいずれかの金属酸化物及び／又は金属粉の少くとも1種又は2種以上を添加することを特徴とする発熱体組成物。

(2) 導電物質とガラスフリットとの混合物100重量部に対して、金属酸化物及び／又は金属粉1乃至20重量部を添加することを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の発熱体組成物。

(3) 導電物質がケイ化モリブデンで、ガラスフリットが結晶化ガラスフリットであることを特徴とする特許請求の範囲(1)又は(2)に記載の発熱体組成物。

(4) 導電物質がケイ化モリブデンで、ガラスフリットが非晶質ガラスフリットであることを特徴とする特許請求の範囲(1)又は(2)に記載の発熱体組成物。

(5) 結晶化ガラスフリットが以下の組成を有することを特徴とする特許請求の範囲(1)乃至

(3)のいずれかに記載の発熱体組成物。

$M^I O$  : 5~50重量%

$B_2 O_3$  : 20~80重量%

$M_2^{II} O_3$  : 0~10重量%

$M_2^{III} O$  : 0~5重量%

$Si O_2$  : 0~40重量%

$Al_2 O_3$  : 0~40重量%

$Bi_2 O_3$  : 0~10重量%

核形成剤 : 0~20重量%

(但し、 $M^I$  は、一種以上のアルカリ金属)

(但し、 $M^{II}$  は、一種以上のアルカリ土類金属)

(但し、 $M^{III}$  は、スカンジウム、イットリウム

及び／又はランタニド)

(但し、核形成剤は、 $Ti O_2$ 、 $Zr O_2$ 、 $P_2 O_5$ 、 $Sn O_2$ 、 $Zn O$ 、 $Mo O_3$ 、 $Ta_2 O_5$ 、 $Nb_2 O_5$ 、 $As_2 O_3$ の少なくとも1種又は2種以上)

(6) ケイ化モリブデンとガラスフリットとを30:70~95:5重量比で含有することを特徴とする特許請求の範囲(3)乃至(5)のいずれかに記載の発熱体組成物。

(7) 特許請求の範囲(1)乃至(6)のいずれかに記載の発熱体組成物を焼成して得られた発熱体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (イ) 産業上の利用分野

本発明は、家庭又は産業界で使用可能な、電気抵抗熱を利用した発熱体組成物に関する。

#### (ロ) 従来技術

この種従来技術としては、特開昭57-128

003号において、タングステンとモリブデンを所定比率で含有する発熱抵抗パターン形成用メタライズ組成物が開示されているが、この場合の抵抗温度係数(以下TCRという)は約3000ppm/℃と大きい。

又、特開昭53-50498号においては、ケイ化モリブデン系抵抗組成物の製法が開示されているが、この場合のTCRは比較的低い、面積抵抗は19.8Ω/sqと高い。

#### (ハ) 発明が解決しようとする問題点

一般に導電粉末とガラスフリットとを混合し、これにバインダーを混ぜてペーストとして、スクリーン印刷法で、所定パターンに印刷し、乾燥、焼成して形成する発熱体、いわゆるグレーズ発熱体を構成するセラミックヒーターにおいては、その機能を十分に発揮するための重要な要素として、低い抵抗値と低いTCRが要求される。

なぜなら、抵抗値が低くなれば、その発熱体の

厚みを薄くできることによって、ヒーターの均一な発熱のために必要な任意のパターンに形成できる。又、低いTCRが得られればスイッチを入れた直後の初期電流値と、ヒーター使用中の高温時の定常電流値との差が小さくなる。即ち、ヒーターに通電直後に流れる電流値が小さく、一般家庭で使用されるヒーターに使用可能であるが、逆にTCRが大きい場合には通電直後の電流値が大きくなり、周辺設備も大きくなる。

従来の発熱体では抵抗値は低くてもTCRが高いか又はTCRは低くても抵抗値は高いというものが多く、両方を満足するものはなかった。本発明では、両方を満足する発熱体組成物を提供する。

#### (ニ) 問題点を解決するための手段

本発明は、導電物質とガラスフリットとの混合物に、チタン、ニッケル、マンガン、鉄、コバルト、銅、亜鉛、銀、カドミウム、スズ、インジウム、アンチモン、ビスマスのいずれかの金属酸化物

物及び／又は金属粉の少くとも1種又は2種以上を添加することを特徴とする発熱体組成物に関するものである。

上記金属酸化物及び／又はそれらの金属粉は単独でも、又それらの2種以上の組合せであってもよい。

この金属酸化物及び／又は金属粉の添加割合は、導電物質とガラスフリットの混合物100重量部に対して、1乃至20重量部であることが特に好ましい。即ち、金属酸化物及び／又は金属粉の添加割合が1重量部未満の場合、添加による顕著な効果がみられず、添加割合が20重量部を越えると、発熱体の膨張係数が大きくなって、基板の膨張係数との差が大きくなるため、反りが生じる。

ガラスフリットとしては、結晶化ガラスフリットでも、非晶質ガラスフリットでもよい。

結晶化ガラスの組成及びこれと導電物質との混合比率は、本願出願人の特開平 2-283001

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  : 0~10重量%

好ましくは、5~10重量%

核形成剤 : 0~20重量%

好ましくは、0~20重量%

(但し、 $\text{M}^{\text{I}}$  は、一種以上のアルカリ金属)

(但し、 $\text{M}^{\text{II}}$  は、一種以上のアルカリ土類金属)

(但し、 $\text{M}^{\text{III}}$  は、スカンジウム、イットリウム及び／又はランタニド)

(但し、核形成剤は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  の少くとも1種又は2種以上)

導電物質は、ケイ化モリブデン、ケイ化チタン、ケイ化タングステン、ケイ化マンガン、ケイ化ニッケル、ケイ化タンタル、硼化モリブデン、炭化ケイ素、炭化モリブデン等の一又は二以上から選択される。

導電物質としてケイ化モリブデンを選択する場合、

号に開示されているように、以下の組成・混合比率であることが好ましい。

即ち、結晶化ガラスフリットは、以下の組成を有することが好ましい。

$\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  : 5~50重量%

好ましくは、25~45重量%

$\text{B}_2\text{O}_3$  : 20~80重量%

好ましくは、20~60重量%

$\text{M}_2^{\text{III}}\text{O}_3$  : 0~10重量%

好ましくは、1~5重量%

$\text{M}_2^{\text{I}}\text{O}$  : 0~5重量%

好ましくは、0~5重量%

$\text{SiO}_2$  : 0~40重量%

好ましくは、2~10重量%

$\text{Al}_2\text{O}_3$  : 0~40重量%

好ましくは、2~10重量%

合、ケイ化モリブデンとガラスフリットの混合比率は、30:70~95:5重量比であることが好ましい。

本発明の発熱体は、以下の実施例で示した如く、ペーストとして基板に印刷して作製する外、グリーンシートに挟んで焼結したり、プレスして成形体とし、前記成形体の状態で焼成したり、前記成形体をセラミック粉末に埋め込み焼成することもできる。又、発熱体を棒状に成形し焼成することもできる。このように、本発明の発熱体の適用方法は、以下の実施例に記した適用方法に限定されない。

(ホ) 効果

本発明によれば、上記のような特定の金属酸化物及び／又は金属粉を添加することにより、低抵抗値であって且つ低TCRの発熱体組成物が得られる。

その結果、



- (1) 任意の形状の発熱パターンを形成可能となり、
- (2) 発熱温度の均一化により耐熱衝撃性が向上し、
- (3) 初期電流と定常電流の差を小さくし、ヒーター周辺装置の小型化が可能となる。

#### (ハ) 実施例 1

重量比で  $MgO: 2.9\%$ 、 $CaO: 1.6\%$ 、 $BaO: 22.3\%$ 、 $B_2O_3: 40.7\%$ 、 $SiO_2: 3.9\%$ 、 $Al_2O_3: 6.7\%$ 、 $TiO_2: 16.9\%$ 、 $La_2O_3: 5.0\%$  の組成になるように、それぞれ炭酸塩、水酸化物、酸化物等の原料を選択し、調合し、 $1350^\circ C$  で 90 分間熔融後、ロールで急冷し、ガラスフレークを作った。得られたガラスフレークをボールミルで 6 時間粉碎し、平均粒径  $2 \sim 3 \mu m$  の結晶化ガラスフリットを得た。

このガラスフリットと、平均粒径約  $3 \mu m$  のケ

#### (比較例)

特定の金属酸化物又は金属粉を添加しない以外は実施例 1 と同様にして、発熱体を作製し、その抵抗値と TCR を測定し、その結果を表 1 の試料番号 1 に示す。

#### (ト) 実施例 2

重量比で、 $BaO = 32.0\%$ 、 $B_2O_3 = 47.0\%$ 、 $La_2O_3 = 5.0\%$ 、 $SiO_2 = 4.0\%$ 、 $Al_2O_3 = 7.0\%$ 、 $Bi_2O_3 = 5.0\%$  の組成になるように、それぞれ炭酸塩、水酸化物、酸化物等の原料を選択し、調合し、 $1300^\circ C$  で 90 分間熔融後、ロールで急冷し、ガラスフレークを作った。得られたフレークをボールミルで 6 時間粉碎し、平均粒径  $2 \sim 3 \mu m$  の非晶質ガラスフリットを得た。

このガラスフリットと、平均粒径約  $3 \mu m$  のケイ化モリブデン、及び特定の金属酸化物及び／又は金属粉を表 2 の試料番号 2 乃至 4 に示した割合

イ化モリブデン、及び特定の金属酸化物及び／又は金属粉を表 1 の試料番号 2 乃至 23 に示した割合で十分混合した後、その混合物と有機高分子（例えばアクリル樹脂）をバインダーとするビヒクルを約 80 : 20 の比率（重量比）で十分混合し、ペーストとした。

このペーストを 200 メッシュスクリーンでアルミナ基板上に厚み約  $20 \mu m$  で印刷し、 $120^\circ C$  で 15 分間乾燥後、窒素雰囲気中で  $1000^\circ C$  で 10 分間焼成し、発熱体とした。

焼成後、発熱体の抵抗値を 4 端子法で測定し、TCR は  $25^\circ C$  と  $125^\circ C$  の抵抗値から算出した。その結果を表 1（試料番号 2 乃至 23）に示す。

尚、TCR ( $ppm/^\circ C$ ) の算出式は、以下のとおりである。

$$\frac{1}{125 - 25} \times \frac{125^\circ C \text{ の抵抗} - 25^\circ C \text{ の抵抗}}{25^\circ C \text{ の抵抗}} \times 10^6$$

で十分混合した後、その混合物と有機高分子（例えばアクリル樹脂）をバインダーとするビヒクルを約 80 : 20 の比率（重量比）で十分混合し、ペーストとした。

このペーストを 200 メッシュスクリーンでアルミナ基板上に厚み約  $20 \mu m$  で印刷し、 $120^\circ C$  で 15 分間乾燥後、窒素雰囲気中で  $1000^\circ C$  で 10 分間焼成し、発熱体とした。焼成後、発熱体の抵抗値を 4 端子法で測定し、TCR は  $25^\circ C$  と  $125^\circ C$  の抵抗値から算出し、その結果を表 2 の試料番号 2 乃至 4 に示す。

#### (比較例)

特定の金属酸化物又は金属粉を添加しない以外は実施例 2 と同様にして、発熱体を作製し、その抵抗値と TCR を測定し、その結果を表 2 の試料番号 1 に示す。

実施例 1 及び 2 の本発熱体にガラスでオーバーコート層を施すことにより漏電防止能が付与され

るだけでなく、60℃、95%RH中1,000時間放置しても抵抗の変化はみられず、より良好な発熱体を得られることがわかった。使用するガラスは発熱体と膨張率が合致したもので、発熱体と反応しないガラスが望ましい。オーバーコートの方法は、ガラスの組成を選択することにより、発熱体との同時焼成も可能であり、オーバーコートすることによる性能上の低下はみられない。